

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

|  |  |
|--|--|
| <b>Date of mailing</b> (day/month/year)<br>12 January 2001 (12.01.01)        |  |
| <b>International application No.</b><br>PCT/JP00/03698                       | <b>Applicant's or agent's file reference</b>                     |
| <b>International filing date</b> (day/month/year)<br>07 June 2000 (07.06.00) | <b>Priority date</b> (day/month/year)<br>07 June 1999 (07.06.99) |
| <b>Applicant</b><br>MORIGAKI, Toshio et al                                   |  |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
11 December 2000 (11.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colonnnettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Kiwa Mpay

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 26 JAN 2001

WIPO PCT

|  |   |                         |
|--|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号  | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/<br>IPEA/416）を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JPO0/03698   | 国際出願日<br>(日.月.年) 07.06.00                             | 優先日<br>(日.月.年) 07.06.99 |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C08L101/06, G03F7/032, G03F7/027 |   |                         |
| 出願人 (氏名又は名称)<br>互応化学工業株式会社   |   |                         |


1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で \_\_\_\_\_ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

|  |   |          |
|--|---|----------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日<br>11.12.00                                     | 国際予備審査報告を作成した日<br>10.01.01  |          |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁 (IPEA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br><br>藤本 保<br> | 4 J 9552 |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3495  |   |          |



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1-19

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲 1-19

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-19

有

請求の範囲

無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-19に記載の水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物及び該組成物の各種用途は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも記載されておらず、また、該文献から当業者が容易に想到しうるものとも認められない。





12T  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

|  |   |   |
|--|---|---|
| Applicant's or agent's file reference  | <b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |   |
| International application No.<br>PCT/JP00/03698  | International filing date (day/month/year)<br>07 June 2000 (07.06.00)   | Priority date (day/month/year)<br>07 June 1999 (07.06.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br>C08L 101/06, G03F 7/032, 7/027 |   |   |
| Applicant<br>GOO CHEMICAL CO., LTD.  |   |   |

|   |  |
|---|--|
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>   |  |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> |  |

|   |   |
|---|---|
| Date of submission of the demand<br>11 December 2000 (11.12.00) | Date of completion of this report<br>10 January 2001 (10.01.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP                         | Authorized officer  |
| Facsimile No.   | Telephone No.   |



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03698

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03698

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

|                               |        |      |     |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N)                   | Claims | 1-19 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |
| Inventive step (IS)           | Claims | 1-19 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-19 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |

### 2. Citations and explanations

None of the documents cited in the international search report describes the photosensitive resin composition of aqueous emulsion type and the various uses of that composition set forth in Claims 1-19, and these matters cannot easily be conceived of by persons skilled in the art based on the descriptions in those documents.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03698

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/06, G03F7/032, G03F7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, G03F7/032, G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | EP, 226079, A (BASF AG),<br>24 June, 1987 (24.06.87),<br>Claims<br>& JP, 62-146902, A<br>Claims<br>& DE, 3542368, A          | 1-19                  |
| PA        | JP, 11-327136, A (Goo Chem. Ind. Co., Ltd.),<br>26 November, 1999 (26.11.99),<br>Claims (Family: none)                       | 1-19                  |
| A         | JP, 10-293394, A (BASF Drucksysteme GmbH),<br>04 November, 1998 (04.11.98),<br>Claims<br>& EP, 849635, A1 & DE, 19653603, A1 | 1-19                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 September, 2000 (12.09.00)

Date of mailing of the international search report  
26 September, 2000 (26.09.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.





PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

|                           |   |                         |
|---------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号         | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)<br>及び下記5を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JPO0/03698  | 国際出願日<br>(日.月.年) 07.06.00                               | 優先日<br>(日.月.年) 07.06.99 |
| 出願人(氏名又は名称)<br>互応化学工業株式会社 |   |                         |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L101/06, G03F7/032, G03F7/027

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, G03F7/032,  
G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | EP, 226079, A (BASF AG) 24. 6月. 1987<br>(24. 06. 87),<br>特許請求の範囲<br>& JP, 62-146902, A, 特許請求の範囲<br>& DE, 3542368, A | 1-19             |
| PA              | JP, 11-327136, A (互応化学工業株式会社) 26. 1<br>1月. 1999 (26. 11. 99),<br>特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)                               | 1-19             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 09. 00

国際調査報告の発送日

26.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495



| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP, 10-293394, A (ビーエーエスエフ・ドルクズユス<br>テーマ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツン<br>グ) 4. 11月. 1998 (04. 11. 98),<br>特許請求の範囲<br>& EP, 849635, A1<br>& DE, 19653603, A1 | 1-19             |



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000年12月14日 (14.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/75235 A1

(51) 国際特許分類: C08L 101/06, G03F 7/032, 7/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03698

(22) 国際出願日: 2000年6月7日 (07.06.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/158890 1999年6月7日 (07.06.1999) JP  
特願平11/158920 1999年6月7日 (07.06.1999) JP  
特願平11/163097 1999年6月9日 (09.06.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 互応化学工業株式会社 (GOO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒611-0043 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森垣 敏

夫 (MORIGAKI, Toshio) [JP/JP]. 松本 匡民 (MATSUMOTO, Masatami) [JP/JP]; 〒611-0043 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 弁理士 武石靖彦, 外 (TAKEISHI, Yasuhiko et al.); 〒604-0835 京都府京都市中京区御池通高倉西入高宮町 200番地 千代田生命京都御池ビル8階 みのり特許事務所 Kyoto (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION OF AQUEOUS EMULSION TYPE

(54) 発明の名称: 水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物

(57) Abstract: An aqueous-emulsion type photosensitive resin composition which can form a cured film having far higher water resistance and solvent resistance than the films obtained from conventional aqueous-emulsion type photosensitive resin compositions. The composition comprises: (A) an emulsion of a photosensitive water-insoluble polymer, the emulsion being obtained by reacting (i) an aqueous polymer emulsion which contains as the main component a water-insoluble polymer and in which at least one of the polymer(s) contained in the emulsion contains hydroxyl groups with (ii) an N-alkylol(meth)acrylamide; (B) a compound having a photoactive ethylenically unsaturated group; and (C) a photopolymerization initiator.

(57) 要約:

従来の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物よりも、耐水性や耐溶剤性に非常に優れた硬化皮膜を形成することができる水性エマルジョン型感光性樹脂組成物を提供する。このような感光性樹脂組成物は、(A) i) 非水溶性重合体を主成分とする水性重合体エマルジョンで、該エマルジョンに含まれる重合体の少なくとも一種に水酸基が含まれるものに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応して得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョン、(B) 光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物、および(C) 光重合開始剤を含むものである。



WO 00/75235 A1



LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開 類:

— 国際調査報告



## 明 細 書

## 水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物に関する。

さらに詳しくは、本発明は、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物であって、特にプリント配線板製造用フォトレジストインクとして有用な感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、感度、耐水性および耐溶剤性に優れ、しかもスクリーン印刷版製造用の感光性組成物、並びに感光性の印刷インキ、及びプリント配線板製造用のエッチングレジスト、メッキレジストインクおよびソルダーレジストインク等として有用な感光性樹脂組成物に関する。

## 背景技術

希アルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストインクは、現像時に溶剤を用いる必要がなく、溶剤現像型のフォトレジストインクに比べ労働安全衛生面、環境汚染防止性、火災防止性などに優れていることから、近年、特にプリント配線板製造用インク、グラビアロール彫刻用インク、カラーフィルタ画素製造用インク、スクリーン印刷版製造用感光性組成物、カラーフィルタ保護膜製造用インク等の分野に盛んに利用されている。このような希アルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストインクとしては、従来は例えば、特開平5-224413号公報、特開5-241340号公報に開示されているような感光性樹脂組成物が用いられていた。

しかしながら、上記のような希アルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストインクは、一般的には、インク成分を基材表面に均一に塗布して、その後の露光現

像過程に供することができるように、その成分を各種有機溶剤に溶解もしくは分散させたものであり、そのため露光に際しては、あらかじめ予備乾燥によりこれら有機溶剤を揮発させておく必要があった。従って、塗布から予備乾燥塗膜形成の過程においては、有機溶剤に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止などの問題は未解決のままであった。

そこで、本発明は、基材へ塗布した後予備乾燥塗膜を形成する過程における有機溶剤の揮発に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題を低減することができ、エッチングレジストインク、めっきレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、グラビアロール彫刻用フォトレジストインク、カラーフィルタ画素製造用インク、スクリーン印刷版製造用感光性組成物、カラーフィルタ保護膜製造用インク等として有用な水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物であって、水又は希アルカリ水溶液で現像可能なものを提供することを課題とする。

また、従来より、スクリーン印刷版を製造するための感光性樹脂組成物として、水性エマルジョン型感光性樹脂組成物が広く用いられている。

このようなスクリーン印刷用の感光性樹脂組成物としては、例えば、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルエマルジョン等との混合物に光架橋剤としてジアゾ樹脂を配合した組成物（特開昭53-51004号公報参照）、ポリビニルアルコールにN-メチロール（メタ）アクリルアミドを付加して得られる水溶性の感光性重合体からなる感光性樹脂組成物（特公昭49-5923号公報参照）、およびスチリルピリジニウム基又はスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール若しくはポリ酢酸ビニルのエマルジョンにエチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤を加えた組成物（特開昭60-10245号公報参照）が知られている。

このようなスクリーン印刷用の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物は一定の

耐水性や耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成するが、さらに耐久性のあるスクリーン印刷版を製造するためには、より耐水性や耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成する感光性樹脂組成物が求められている。

そこで、本発明では、従来の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物よりも、耐水性や耐溶剤性に非常に優れた硬化皮膜を形成することができる新規な水性エマルジョン型感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。

#### 発明の開示

上記の課題は、水性エマルジョン型感光性樹脂組成物であって、

(A) i) 非水溶性重合体を主成分とし、水酸基を有する重合体を含む水性重合体エマルジョンに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応させて得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョン、

(B) 光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物、および

(C) 光重合開始剤

を含むことを特徴とする水性エマルジョン型感光性樹脂組成物とすることによって解決される。

なお、本願明細書中において、「(メタ)アクリルー」はアクリルー及び／又はメタクリルーを意味するものであり、例えば(メタ)アクリル酸はアクリル酸及び／又はメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリルアミドはアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを意味する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に配合される各成分及び本発明の実施態様等について、更に、詳細に説明する。

(A) 成分

(A) 成分は、i) 非水溶性重合体を主成分とし、水酸基を有する重合体を含む水性重合体エマルジョンに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応させて得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョンである。

上記(A)のi)の水性重合体エマルジョンは、一種の重合体からなるものであっても、二種以上の重合体からなるものであってもよい。この水性重合体エマルジョンは、非水溶性重合体を主成分として構成されている。また、この水性重合体エマルジョンに含まれる少なくとも1種の重合体は、水酸基を有している。この水酸基を有する重合体は、水溶性重合体であっても非水溶性重合体であってもよい。

水酸基を有する重合体は、水性重合体エマルジョンの少なくとも一部に含まれればよい。従って、水性重合体エマルジョンが非水溶性重合体単独からなる場合には、水酸基は非水溶性重合体に付随している必要がある。一方、水性重合体エマルジョンが非水溶性重合体と水溶性重合体の混合物から構成される場合には、水酸基はそれらのいずれかの重合体に付随している。

代表的な水性重合体エマルジョンは、水酸基を有する重合体からなる保護コロイドと非水溶性重合体を併含するものである。

ここで、水酸基を有しない非水溶性重合体を形成する単量体成分としては、例えば、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、不飽和多塩基酸類(例えばイタコン酸や無水マレイン酸等)、 $\alpha$ -オレフィン類(例えばイソブテン等)、ジエン類(例えばブタジエン等)、アクリル酸類(例えばアクリル酸やメタクリル酸等)、ビニルエーテル類(例えばエチルビニルエーテル等)、アクリル酸エステル類(例えばブチルアクリレートやヒドロキシプロピルアクリレート等)、メタクリル酸エステル類(例えばメチルメタクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート等)、および(メタ)アクリルアミド類(例えばメタクリルアミドやダイアセトンアクリルアミド等)等が挙げられる。これ

らの単量体は単独で或いは組み合わせて重合して、水酸基を有しない非水溶性重合体になる。

また水酸基を有する非水溶性重合体を形成する単量体成分としては、例えば、酢酸ビニルの部分ケン化物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル類等が挙げられる。これらの単量体は、単独で或いは互いに組み合わせて、又は、前記水酸基を有しない非水溶性重合体を形成する単量体成分と組み合わせて重合させて、水酸基を有する非水溶性重合体になる。

上記のようにして得られた非水溶性重合体は、特に限定されるものではないが、例えば保護コロイドを用いる等の手段により、本発明の水性重合体エマルジョンとして調製される。このような保護コロイドとしては、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体；アルギン酸ソーダおよびその誘導体；ポリビニルアルコール系重合体、例えばポリ酢酸ビニルを完全ケン化又は部分ケン化して得られるポリビニルアルコール、並びに完全ケン化或いは部分ケン化ポリビニルアルコール中の-OH基や-O-C-O-C-H<sub>3</sub>基に、酸無水物含有化合物、カルボキシ基含有化合物、エポキシ基含有化合物もしくはアルデヒド基含有化合物等の種々の化合物を反応して得られる水溶性ポリビニルアルコール誘導体、並びにポリ酢酸ビニルを部分ケン化又は完全ケン化してなるビニルアルコール単位を有するビニルアルコール系共重合体で、酢酸ビニルの共重合体成分として、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、スチレン、エチレン、プロピレン、無水マレイン酸、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル等を用いた

もの等が挙げられる。

これらの保護コロイドの中でも、ポリビニルアルコール、水溶性ポリビニルアルコール誘導体、ポリ酢酸ビニルを部分ケン化又は完全ケン化してなるビニルアルコール単位を有するビニルアルコール系共重合体等は、水酸基を有することや非水溶性重合体の分散性が良いこと等から特に好適である。

なお、かかる保護コロイドを使用する場合、i) の非水溶性重合体エマルジョンは、非水溶性重合体を形成する単量体成分を、保護コロイドを含む系内で乳化重合又は懸濁重合することにより得る、又は予め製造した非水溶性重合体を後から保護コロイドで分散することによって得ることができる。

保護コロイドを使用する場合、その配合量は特に限定されるものではないが、感光性の非水溶性重合体エマルジョン(A)の分散安定性と硬化皮膜の耐水性のバランスを考慮すれば、非水溶性重合体の固形分に対して100重量部に対して、好ましくは1~100重量部、より好ましくは5~40重量部を配合するのがよい。

上記のようにして得られた水性重合体エマルジョンは、次にN-アルキロール(メタ)アクリルアミドと反応させて(A)成分としての感光性の非水溶性重合体エマルジョンになる。

上記(A)のi)の非水溶性重合体エマルジョン中の水酸基とii)のN-アルキロール(メタ)アクリルアミドのアルキロール基との反応方法は特に限定されるものではなく、例えば非水溶性重合体エマルジョン中に無機酸、スルホン酸誘導体、ハロゲン化アンモニウムなどの酸性触媒を加え加熱する等の公知の方法により容易に実施できる。なお、N-アルキロール(メタ)アクリルアミドとしては、アルキロールの炭素数が1~5のものを使用するのが好ましく、特に、比較

的安価に入手できるN-メチロール（メタ）アクリルアミドを使用するのがよい。

N-アルキロール（メタ）アクリルアミドによる不飽和二重結合の導入量としては、（A）の感光性の非水溶性重合体エマルジョンの固形分の1.0Kgあたり0.01～5モルであるのが好ましく、更に好ましい範囲は0.1～2モルである。この範囲では、特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の硬化皮膜の耐水性および耐溶剤性のバランスが最適なものとなる。

#### （B）成分

次に、本発明の感光性樹脂組成物は、（B）成分として、光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物を含むが、この化合物としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニルエーテル基、アクリルアミド基、メタアクリルアミド基等の光活性なエチレン性不飽和基を1個以上もつ化合物が挙げられる。

具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス〔4-（（メタ）アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（（メタ）アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2-ヒドロキシ-1,3-ジ（メタ）アクリロキシプロパン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート

、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、1-メトキシシクロデカジエニル（メタ）アクリレート、 $\beta$ -（メタ）アクロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 $\beta$ -（メタ）アクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、メトキシエチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ラウリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシアクリル酸付加物、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとの反応生成物、フェニルイソシアヌレートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応生成物等、マレイン酸グリコールエステル、（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2,2-ビス〔4-メタクリロイルオキシ・ポリエトキシフェニル〕プロパン等のエチレン性不飽和単量体を例示することができる。これらの光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物は、一種類または複数種類を選択して添加することができる。

本発明の感光性組成物は、（B）成分として、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物（b）を配合してもよい。この化合物（b）中のカルボキシル基は、本発明の目



的を阻害しない範囲で、アルカノールアミン等の有機の塩基性化合物やアルカリ金属の水酸化物、アンモニア等の無機の塩基性化合物等によって中和されていてもよい。

かかる化合物（b）を配合することにより、本発明の組成物をエッチングレジストインクとして用いる場合においては、その硬化皮膜の耐エッチング性を向上させることができる。また、十分な量の（b）を配合することにより本発明の水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の硬化皮膜は、アルカリ金属水酸化物等のアルカリ性の水溶液においても容易に剝離可能なものとすることができる。この性質はスクリーン印刷版の再生利用や、エッチングレジストインクの硬化膜の最終的な剝離除去に有用である。このような性質を付与するためには、化合物（b）を化合物（B）全量に対して50～100重量％となるように配合するのが好ましい。なお、本発明の組成物の硬化物の過ヨウ素酸ソーダ等により剝離し得る場合もある。

この化合物（b）としては特に限定されないが、例えば、分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物である化合物（b1）や、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を各1個有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物（b2）を挙げることができる。

（b1）は、例えば、分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸無水物とを反応させることによって、また、（b2）は、例えば、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を各1個のみ有する化合物と多価カルボン酸を反応させることによって得られる。

このようなものとしては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等を例示できる。

上記の多価カルボン酸としては、コハク酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、4-エチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3-エチルヘキサヒドロフタル酸、4-エチルヘキサヒドロフタル酸等が例示される。これらの多価カルボン酸は、単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。また、多価カルボン酸としては、上記多価カルボン酸の無水物も例示することができる。

また、上記(b1)における、分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、およびポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、並びにポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等を例示することができる。これらは、単独で、または適宜組み合わせて使用することができる。

また、上記(b2)における、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を各1個のみ有する化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル(メタ)アクリレート類、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル

酸のエポキシシクロヘキシル誘導体等が例示できる。これらは単独で、または2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

#### (C) 成分

更に、本発明の感光性樹脂組成物は、(C)成分として、光重合開始剤を含んでいる。該成分としては、ベンゾイルアルキルエーテル、ミヒラーズケトン、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、トリブロモアセトフェノンの他に、tert-ブチルアントラキノンなどのアントラキノン誘導体およびクロロチオキサントンなどのチオキサントン誘導体のような光照射下にラジカルを発生しやすい物質等を例示でき、またレーザー露光用の光重合開始剤を用いることもできる。これらは、一種類で使用されても、複数種類併用されてもよい。

またこれらの光重合開始剤は、安息香酸系、又はp-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用しても良い。

#### (D) 成分

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、特にフォトレジストインクとして使用される場合、(D)成分として、更に、カルボキシル基を有するバインダー樹脂が添加されることが好ましい。この(D)成分は、本発明の水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の予備乾燥皮膜の表面粘着性を軽減し、フォトリソグラフィ等を用いた場合のみならず、直接貼付した場合でも、フォトリソグラフィ等に感光性樹脂組成物が付着して汚れることがないようにできるとともに形成されるレジストの密着性、被膜強度等を特に向上できるという機能を発揮する。勿論、フォトレジストインク以外の用途の場合、例えばスクリーン

印刷版製造用の感光性樹脂組成物においても、この（D）成分を配合してもよい。

かかる機能を十分発揮するためには、（D）成分としてのバインダー樹脂のカルボキシル基は、樹脂の酸価で  $20 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ 、特に  $40 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$  の範囲になっていることが好ましい。

上記範囲の場合に、本発明の感光性樹脂組成物がフォトソルダーレジストとして使用された場合において、希アルカリ水溶液による短時間での現像性に優れているとともに、露光硬化部分が希アルカリ水溶液に対する耐性に優れた良好なレジストパターンの形成が可能となる。また、本発明の感光性樹脂組成物をフォトエッチングレジストインクとして用いる場合には良好な耐エッチング液性が得られる。

なお、（D）成分のバインダー樹脂は、本発明の目的を阻害しない範囲では、カルボキシル基がアルカノールアミン等の有機の塩基性化合物やアルカリ金属の水酸化物、アンモニア等の無機の塩基性化合物等によって中和されていても良い。

（D）成分のバインダー樹脂は、現像性、形成されるレジストの密着性、および被膜強度等の性能のバランスから考慮して、平均分子量  $4000 \sim 25000$ 、特に  $4000 \sim 15000$  の範囲のものが好ましい。

かかる（D）成分のバインダー樹脂（D）の、代表例としては、次のようなものが挙げられる。

（D1）1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体成分一例

えば（メタ）アクリル酸、ケイ皮酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸およびマレイン酸等と、これと共重合可能なエチレン性不飽和単量体成分との共重合体。前記共重合可能なエチレン性不飽和単量体成分としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル系不飽和単量体〔メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の直鎖、分岐或は脂環族の（メタ）アクリル酸エステル〕；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレングリコールエステル系（メタ）アクリレート及び同様なプロピレングリコール系（メタ）アクリレート、ブチレングリコール系モノ（メタ）アクリレート；グリセロールモノ（メタ）アクリレート等；（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系不飽和単量体；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルエーテル、ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリル等）が例示できる。

（D2）-光重合性不飽和基を有し、カルボキシル基を有するバインダー樹脂（以下「カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂」という）も（D）成分の一例である。

かかるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂（D2）を使用することによって、露光感度が特に向上し、また、形成されたレジスト被膜は、更に強靱な被膜となるので摩擦等の外力により剥がれ難くなり安定した性能を発揮することができるといった利点がある。

この光重合性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の光重合性不飽和基を例示でき、これを含有させる場合には不飽和基量は、好ましくは

約0.01～10モル/Kg（バインダー樹脂）であり、特に好ましくは0.1～5モル/Kgである。酸価、重量平均分子量は光重合性不飽和基を有さない場合と同様の範囲が好適である。

カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂（D2）の基本骨格を構成する基体樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、カルボキシル変性セルロース及びウレタン系樹脂これらの二種以上の変性樹脂等があげられる。

カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂（D2）の、代表例としては、次のようなものが挙げられる。

（D2-1）少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物（例えばノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等）にエチレン性不飽和モノカルボン酸（例えば（メタ）アクリル酸等）、及び不飽和又は飽和の多塩基酸無水物（例えばフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等）を付加して得られる、カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

（D2-2）不飽和多塩基酸無水物（例えば無水マレイン酸等）と、ビニル基を有する芳香族炭化水素（例えばスチレン等）又はビニルアルキルエーテル等との共重合体に、分子中に光反応性のエチレン性不飽和基と1個のヒドロキシル基とを有する化合物（例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等）を反応させて得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

(D2-3) カルボキシル基を有さないエチレン性不飽和単量体（例えばアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、スチレン等）とカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（例えば（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸）とからなる共重合体中のカルボキシル基の一部を、エポキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和化合物（例えばグリシジル（メタ）アクリレート、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等）と反応して得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

(D2-4) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体（例えばグリシジル（メタ）アクリレート、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等）を重合単位として含む重合体又は共重合体にエチレン性不飽和モノカルボン酸（例えば（メタ）アクリル酸等）、及び飽和又は不飽和の多塩基酸無水物（例えばフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等）を反応させて得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

(D2-5) カルボキシル基を有するセルロース誘導体（例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート等）のカルボキシル基の一部をエポキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和化合物（例えばグリシジル（メタ）アクリレート、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等）と反応させて得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

(D2-6) カルボキシル基を有するセルロース誘導体（例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート等）に、エポキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和化合物（

例えばグリシジル（メタ）アクリレート、（3，4－エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等を反応させた後、更に飽和又は不飽和多塩基酸無水物（例えばフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等）を反応させて得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

上述の如き（D）成分のバインダー樹脂は、一種類または複数種類を選択して配合して、本発明の感光性樹脂組成物となる。

本発明の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物から成るフォトレジストインクまたはスクリーン印刷版製造用の感光性樹脂組成物は、（D）成分として、カルボキシル基を有するバインダー樹脂を含有することにより、皮膜強度に優れ、かつ希アルカリ水溶液等に対する耐性に優れた硬化皮膜を、より安定して得ることができるものであり、高感度で、優れた耐水性及び耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成できるので、耐久性のあるスクリーン印刷版を得ることができるだけでなく、エッチングレジストインク、メッキレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、グラビアロール彫刻用フォトレジストインク、カラーフィルタ画素製造用インク、カラーフィルタ保護膜製造用インク等としても好適なものとなる。

#### （E）成分

本発明の感光性樹脂組成物がフォトレジストインクとして使用される場合、さらに（E）成分として1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を任意に配合することができる。勿論、このエポキシ化合物はフォトレジストインク以外の用途の場合に添加されてもよい。

この（E）成分を配合することによって、露光、現像後に形成された硬化皮膜をポストバークすることにより、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸性、耐電蝕性を更に



改良し、かつ高い硬度のものとすることができる。この性質は特に本発明の組成物をフォトソルダーレジストインク、カラーフィルタ画素製造用インク、カラーフィルタ保護膜製造用インク等の永久皮膜形成用のインクとして用いる場合に特に有用である。

上記の（E）成分としては、溶剤難溶性エポキシ化合物、汎用の溶剤可溶性エポキシ化合物等が挙げられ、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAーノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、油化シェルエポキシ（株）製「YX 4000」、ソルビトールポリグリシジルエーテル、Nーグリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂（例えばダイセル化学工業（株）製「EHPE-3150」）、ポリオールポリグリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、Nーグリシジル型エポキシ樹脂、トリス（ヒドロキシフェニル）メタンベースの多官能エポキシ樹脂（日本化薬（株）製「EPPN-502H」、並びにダウケミカル（株）製「タクテックスー742」及び「XD-9053」等）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンーフェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂及びポリグリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するビニル重合ポリマー等が挙げられ、これらは単独で又は二以上を組み合わせ用いることができる。特に、トリグリシジルイソシアヌレート、油化シェルエポキシ（株）製「YX 4000」、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールAーノボラック型エポキシ樹脂等が望ましい。なお、（E）成分は、予め水性液として乳化、分散されていても良く、また、自己乳化型のものであっても良い。これらの（E）成分を配合する場合には、一種類また複数種類を選択して用いることができる。

#### (F) 成分

また、本発明の感光性樹脂組成物には、例えば水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の保存安定性向上や露光感度の調整等の目的でスチリルビリジニウム基又はスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール系重合体、D-メチロール（メタ）クリルアミドを付加したポリビニルアルコール系重合体等の水溶性感光性樹脂を加えてもよい。

また、本発明の感光性樹脂組成物には、さらに、フォトレジスト等の感光性樹脂組成物に通常的な添加剤を任意に添加してもよい。このような添加剤としては、ワックスエマルジョン類；本発明の目的である労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題の低減を阻害しない範囲で少量の有機溶剤（例えばアルコール類、セロソルブ類等の水に易溶性の溶剤や、酢酸エステル類、芳香族炭化水素等の水に難溶性、非溶性の有機溶剤）等の溶剤；シリコーン、（メタ）アクリレート共重合体およびフッ素系界面活性剤等のレベリング剤；ハイドロキノノン、ハイドロキノノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコールおよびフェノチアジン等の重合禁止剤；ハレーション防止剤、消泡剤、酸化防止剤；充填剤として用いられるガラス、金属などの繊維や粉末；体質顔料として用いられるシリカ、アルミナ白、クレー、タルク、炭酸バリウム、硫酸バリウム；無機着色顔料として用いられる亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンカラ、カーボンブラック；有機着色顔料として用いられるブリリアントカーミン6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、レーキレッドC、フタロシアニンブルー等；ロイコ系発色性色素；UV Blue 236、POLYESTER BLUE GL-SF等の退色性モノアゾ系分散染料；その他染料、天然もしくは合成のゴム粉末等の各種添加剤、並びに分散安定性を向上させるための界面活性剤や高分子分散剤等が挙げられる。

## 配合量

各成分の配合量は特に限定されず、用途に応じて好適な比率で配合される。以下に、フォトレジストインクおよびスクリーン印刷版製造用の感光性樹脂組成物における各成分の好適な比率を例示する。

### フォトレジストインクとして使用される場合

(B) 成分の配合量は、(A) 成分中の固形分 100 重量部に対して 0.1 ~ 1000 重量部であるのが好ましく、特に 1 ~ 500 重量部であるのが好ましい。また、10 ~ 300 重量部であるのが最適である。この範囲において、特に、水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物から得られる硬化皮膜の被膜の耐水性、耐溶剤性が優れたものとなる。

(C) 成分の配合量は、(A) 成分中の固形分、(B) 成分及び (D) 成分の合計量 100 重量部に対して 0.1 ~ 50 重量部であるのが好ましく、特に 0.3 ~ 30 重量部であるのが好ましい。また、0.5 ~ 20 重量部であるのが最適である。この範囲において、特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の露光感度に優れ、かつ硬化皮膜の耐水性、耐溶剤性が十分に得られる。

(D) 成分が配合される場合、(D) 成分の配合量は、(A) 成分中の固形分 100 重量部に対して 10 ~ 1000 重量部であるのが好ましく、特に 10 ~ 500 重量部であるのが好ましい。また、50 ~ 300 重量部が最適である。この範囲において特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物は、露光感度や、希アルカリ水溶液による現像性に優れるとともに、その硬化皮膜が、脆さや皮膜の割れ、剝離といった不都合がなく、被膜硬度を十分上げることができ、耐水性、耐溶剤性の優れたものとなる。また、予備乾燥後の皮膜の粘着性が低いので、フォトツールアートワークを用いたいわゆるオンコンタクト露光用として優れ、更に、本発明の感光性樹脂組成物をフォトレジストインクとして用いた

場合には、耐エッチング液性に優れたものとなる。

更に、(E)成分が配合される場合、その配合量は、(A)成分中の固形分、(B)成分及び(D)成分の合計量100重量部に対して1～500重量部であるのが好ましく、特に10～300重量部であるのが好ましい。また、10～100重量部が最適である。この範囲で、ポストベークにより最終的に形成された皮膜は、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸性等に特に優れた強固なものとなるとともに、予備乾燥時における(E)成分—エポキシ化合物—の硬化反応も生ぜず、広い現像幅（現像可能性を保持し得る予備乾燥条件の幅、或いは予備乾燥による熱かぶりを生じない範囲であり、「予備乾燥管理幅」、「予備乾燥許容幅」ともいう。）を確保できる。

本発明の可能性樹脂組成物をソルダーレジストインクとして用いた場合には、この範囲において、特に皮膜強度が高く、耐電蝕性、耐金めっき性に優れたソルダーレジストを得ることができるの最適である。

スクリーン印刷版製造用の感光性樹脂組成物として使用される場合

(A)成分と(B)成分の配合割合は、活性成分の重量比率で、100：10～1000であるのが好ましく、100：20～500であるのが特に好ましい。この範囲において、特に、水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物から得られる硬化皮膜の被膜の耐水性、耐溶剤性が優れたものとなる。ここで「活性成分」とは、固形分又は硬化皮膜形成時に固形となるものを意味する。

(B)成分に対する(C)成分の配合割合は、活性成分の重量比率で、100：0.1～50であるのが好ましく、100：0.3～30であるのが特に好ましい。この範囲において、特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物から得られる硬化皮膜の耐水性、耐溶剤性が優れたものとなる。

不活性固体粉末を配合する場合には、本発明の水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の活性成分100重量部当たり、不活性固体粉末1～60重量部、特に

5～50重量部とするのがよい。不活性固体粉末の添加量がこの範囲において、特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物から得られる硬化皮膜は、脆さや皮膜の割れ、剝離といった不都合がなく、被膜硬度を十分上げることができ、耐水性、耐溶剤性の優れたものとなる。

#### 用途

本発明の感光性樹脂組成物は、フォトレジトインクまたはスクリーン印刷版製造用の感光性樹脂組成物として使用されることが好ましく、その他エッチングレジストインク、めっきレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、カラーフィルタ画素製造用インク、カラーフィルタ保護膜製造用インク等に特に好適に用いられるが、スクリーン印刷版製造用の感光性樹脂組成物やグラビアロール彫刻用フォトレジストインク等として使用してもよい。また、本発明の感光性樹脂組成物をポリエステルフィルム等の担持フィルム上に塗布して成膜させることにより、いわゆるドライフィルムレジストとしても使用可能である。

例えば、本発明の感光性樹脂組成物の用途の一例としては、表面に金属層が形成された基板に塗布して乾燥した後に、この感光性樹脂組成物の所定部分を選択露光して硬化皮膜を形成し、そして感光性樹脂組成物の未露光部分を洗浄除去し、そしてこの基板をエッチング液に浸して前記金属層の一部をエッチング処理して、しかる後に、硬化皮膜を除去することによって得られるプリント配線基板が挙げられる。

本発明の感光性樹脂組成物から成る硬化皮膜は、上記のようにエッチングレジストとして使用されることの他に、上記の硬化皮膜（例えばソルダーレジスト）として使用してもよい。この場合、硬化皮膜は、剝離削除されない永久被膜として、最終製品としてのプリント配線基板に残っている。

前記のような硬化被膜を永久保護膜として用いる場合、露光、現像後に形成さ

## 2 2

れる硬化皮膜を、更に熱風加熱、電磁誘導加熱、ホットプレス或いは遠赤外線乾燥等を用いてポストベークを行ったり、紫外線照射によるポストUVキュア等を行うことで、永久保護膜の物性として特に重要な皮膜の強度、硬度及び耐薬品性等を向上させることができる。

なお、これらの場合、硬化皮膜が形成される基板は、表面に予め導体回路が形成されたものであってもよい。

### 使用方法

本発明の感光性樹脂組成物は、従来周知の方法によって使用できる。

本発明のスクリーン印刷版製造用の感光性樹脂組成物の使用方法を例示する。

直接法： ポリエステル、ナイロン、ポリエチレン等の合成樹脂、これらの樹脂にニッケル等の金属を蒸着させた物、またはステンレス等からなるスクリーン上に、感光性樹脂組成物を塗布、乾燥した後、選択露光、現像して、例えば硬化皮膜の厚さ1～10000 $\mu$ mのスクリーン印刷版を得る方法。

直間法： 感光性樹脂組成物をポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等の剥離性フィルム上に塗布、乾燥して例えば10～500 $\mu$ mの感光性層を有するフィルムを形成し、これを用いて、水若しくは感光性樹脂組成物等を予め塗布して、或いは塗布しながらスクリーン上に感光層を転写後選択露光、現像してスクリーン印刷版を得る方法。この方法は、同様の感光剤を繰り返しスクリーン上に塗布する直接法に比べて作業的にも簡単でしかも印刷特性の優れた版を製造することができる。

間接法： 剥離性フィルム上に成膜した感光性樹脂組成物をそのままフィルム上で選択露光、現像した後にスクリーンに転写してスクリーン印刷版を得る方法

本発明によって得られた水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物は、高感度であり、また、特に優れた耐水性、耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成できるので、特に耐久性に優れたスクリーン印刷版を形成することができる。

これらの特徴により、本発明の感光性樹脂組成物は、一般的な膜厚（ここで、「厚膜」とは、硬化皮膜の膜厚をいい、スクリーンメッシュ自体の厚みを含まないものである。）のスクリーン印刷版の製造に好適であるのみならず、特に厚膜のスクリーン印刷版の製造にも好適に用いられる。なお、「厚膜」とは明確な定義はないが、ここでは、スクリーン上に形成される硬化皮膜部分の膜厚が $100\mu\text{m}$ 以上のものをいうものとする。また、「一般的な膜厚」とは $100\mu\text{m}$ に満たないものをいうものとする。

以下、直接法による厚膜スクリーン印刷版の製造を例に挙げて説明する。

直接法においては、例えば、スクリーン上に、厚膜用バケットを用い、感光性樹脂組成物を塗布、乾燥（特に高膜厚の場合には塗布、乾燥工程を複数回繰り返し行い所定の膜厚を得ても良い。）した後、露光現像して、所望の厚膜スクリーン印刷版を得る。

しかしながら、従来のポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルエマルジョン等との混合物に光架橋剤としてジアゾ樹脂を配合した組成物や、ポリビニルアルコールにN-メチロール（メタ）アクリルアミドを付加して得られる水溶性の感光性重合体からなる感光性樹脂組成物や、スチリルビリジニウム基又はスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール若しくはポリ酢酸ビニルのエマルジョンにエチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤を加えて組成物等の場合には、厚膜にすると、露光感度が不足したり、長時間の露光を要したりする上、皮膜の

深部の硬化が不十分となりやすかった。

このため、画像形成不良や解像性不良、或いは硬化皮膜の耐水性不良、耐溶剤性不足、スクリーン基材との密着性不良、皮膜強度の不足等により、印刷版の製造が困難であったり、得られた印刷版を用いて印刷インキ、エッチングレジストインキ、感光性ペースト、熱硬化性ペースト等を印刷した場合に、スクリーン印刷版の耐久性が不足したり、印刷されたパターンの精細さに欠けたりする問題があった。したがって、スクリーン上に形成される皮膜の膜厚が $400\mu\text{m}$ 以上では、高性能なスクリーン印刷版の製造は困難であった。一方、本発明の感光性樹脂組成物においては、厚膜の場合であっても、露光感度が高く、露光時間も短く、皮膜の深部が充分硬化され、また、硬化皮膜は耐水性、耐溶剤性、スクリーン基材との密着性、皮膜強度に優れている。

したがって、本発明の感光性樹脂組成物は、膜厚の上限は、特に限定されないものの、スクリーンメッシュ上に形成される皮膜の膜厚が $100\sim 10000\mu\text{m}$ の範囲であるときに厚膜スクリーン印刷版として特に良好な性質を示す。より好適な範囲は $100\sim 5000\mu\text{m}$ であり、 $100\sim 3000\mu\text{m}$ の範囲であるときに最適な性質を示す。すなわち、厚膜であるにもかかわらず、良好な画像形成性や解像性を示し、また、硬化皮膜の耐水性、耐溶剤性に優れているため、長期間使用した場合であっても、スクリーン印刷版の耐久性、印刷されたパターンの精細さが保持される。なお、本発明の感光性樹脂組成物は、上記の厚膜の範囲の中でも、これらの範囲の下限が $400\mu\text{m}$ である場合に、従来品と比べて、特に大きな優位性を示すものである。

#### 実施例

以下に本発明を、フォトレジストインク（I）およびスクリーン印刷版製造用



の感光性樹脂組成物（I I）に関する実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量部及び重量%を示す。

また、「重量平均分子量」は、下記測定条件に基づきGPC（ゲル・パーミテーション・クロマトグラフィー）により測定されたものである。

#### 〔GPC測定法〕

各試料を固型分について10mg/mlとなる様にTHF（テトラヒドロフラン）溶液を調製し、各タインジェクション量100 $\mu$ lにて測定した。

#### ・測定条件

GPC測定装置：昭和電工社製の「SHODEX SYSTEM 11」

カラム：昭和電工社製の「SHODEX KF-800P」、「SHODEX KF-805」、「SHODEX KF-803」及び「SHODEX KF-801」の4本直列

移動層：THF

流量：1ミリリットル/分

カラム温度：45℃

検出器：RI

換算：ポリスチレン

#### 〔合成例1〕—（A）成分の合成—

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えたガラス製容器に、PVA-217（重合度1700、ケン化度88モル%の（株）クラレ製ポリビニルアルコール）10gとイオン交換水90gを仕込み、加熱溶解した後、pH4.0に調整した。次いで150rpmで攪拌しながらメチルメタクリ

レート 5 g、*n*-ブチルアクリレート 5 g 及び *n*-ドデシルメルカプタン 0.02 g を添加し、窒素置換を充分に行った後、80℃に昇温した。その後、1%過硫酸アンモニウム溶液を滴下して重合を開始した後、メチルメタクリレート 45 g、*n*-ブチルアクリレート 25 g、イソブチルメタクリレート 20 g、*n*-ドデシルメルカプタン 0.18 g を混合したものを 2 時間かけて滴下し、同時に、1%過硫酸アンモニウム溶液 10 g を 2 時間かけて滴下した後、同温度で 3 時間熟成させて、水酸基を有する非水溶性重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンに、*N*-メチロールアクリルアミド 5 g を溶解し、0.1%メトキシハイドロキノン水溶液 2 g と 5%リン酸 4 g を添加した後、80℃で 5 時間反応させた。

反応終了後、苛性ソーダ水溶液で中和を行い、次にイオン交換水で希釈調整して、固形分 30% の感光性の非水溶性重合体エマルジョン (A-1) を得た。

#### 〔合成例 2〕— (A) 成分の合成—

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えたガラス製容器に、PVA-224 (重合度 2400、ケン化度 88 モル% の (株) クラレ製ポリビニルアルコール) 10 g とイオン交換水 90 g を仕込み、加熱溶解した後、pH 4.0 に調整した。次いで 150 rpm で攪拌しながらメチルメタクリレート 5 g、*n*-ブチルアクリレート 5 g、*n*-ドデシルメルカプタン 0.02 g を仕込み、窒素置換を充分に行った後、80℃に昇温し、1%過硫酸アンモニウム溶液を滴下して重合を開始した後、メチルメタクリレート 50 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 20 g、*n*-ブチルアクリレート 20 g 及び *n*-ドデシルメルカプタン 0.18 g を混合したものを 2 時間かけて滴下し、同時に、1%過硫酸アンモニウム溶液 10 g を 2 時間かけて滴下した後、同温度で 3 時間熟成させて、水酸基を有する非水溶性重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンに、*N*-メチロールアクリルアミド 5 g を溶解し、0.1%メトキシハイドロキ

ノン水溶液 2 g と 5 % リン酸 4 g を添加した後、80℃で5時間反応させた。

反応終了後、苛性ソーダ水溶液で中和を行い、次にイオン交換水で希釈調整して、固形分 30 % の感光性の非水溶性重合体エマルジョン (A-2) を得た。

〔合成例 3〕—(D) 成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸 20 部、メチルメタクリレート 80 部、メチルエチルケトン 100 部、アゾビスイソブチロニトリル 1 部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、カルボキシル基含有バインダー樹脂の 50 % 溶液 (P-1) (カルボキシル基を有するバインダー樹脂 (D1) に相当するアクリル酸エステル系共重合体の溶液) を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は 110000、酸価は 130 mg KOH/g であった。

〔合成例 4〕—(D) 成分の合成—

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 214、大日本インキ化学工業 (株) 製、商品名「エピクロン N-680」) 214 部をメチルエチルケトン 60 部に加熱溶解したものに、攪拌下に空気を吹き込みながらアクリル酸 74 部、ハイドロキノン 0.1 部及びジメチルベンジルアミン 2.0 部を加え、常法により 80℃で24時間反応させた。この反応液を冷却した後、メチルエチルケトン 136 部及びテトラヒドロ無水フタル酸 76 部を加え、80℃に加熱して攪拌下に約 10 時間反応させ、カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂の 65 % 溶液 (P-2) (カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂 (D2-1) の溶液に相当) を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は 12000、酸価は 77 mg KOH/g であった。

〔合成例 5〕—(D) 成分の合成—

スチレンー無水マレイン酸共重合体（エルフアトケム社製、商品名「SMA-1000A」）150部をメチルエチルケトン143部に加熱溶解したものに、空気を吹き込みながら、攪拌下に2-ヒドロキシエチルアクリレート51部、ハイドロキノン0.1部、ジメチルベンジルアミン3.0部を加え、常法により80℃で12時間反応させた。この反応液にさらにn-ブタノール28部を加え、更に約24時間反応させ、カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂の60%溶液（P-3）（カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂（D2-2）の溶液に相当）を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は7500、酸価は156mg KOH/gであった。

〔合成例6〕—（D）成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸20部、メチルメタクリレート80部、メチルエチルケトン100部、ラウリルメルカプタン0.5部、アゾビスイソブチロニトリル4部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、5.0%共重合体溶液を得た。

上記5.0%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、グリシジルメタクリレート15部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80℃で空気を吹き込みながら24時間付加反応を行なった後、メチルエチルケトン13部を加えてカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂の50%溶液（P-4）（カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂（D2-3）の溶液に相当）を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は15000、酸価は62mg KOH/gであった。

〔合成例7〕—（D）成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラ

スコに、グリシジルメタクリレート70部、メチルメタクリレート10部、tert-ブチルメタクリレート20部、メチルエチルケトン100部、ラウリルメルカプタン0.5部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

上記50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80℃で空気を吹き込みながら24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸38部及びメチルエチルケトン73部を加えて80℃で10時間反応させ、カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂の50%溶液(P-5)(カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂(D2-4)の溶液に相当)を得た。

得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は22000、酸価は80mg KOH/gであった。

#### 〔合成例8〕—(D)成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸20部、メチルメタクリレート80部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、カルボキシル基含有バインダー樹脂の50%溶液(P'-1)(カルボキシル基を有するバインダー樹脂(D1)に相当するアクリル酸エステル系共重合体の溶液)を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は90000、酸価は130mg KOH/gであった。

#### 〔合成例9〕—(D)成分の合成—

スチレン-無水マレイン酸共重合体(エルフアトケム社製、商品名「SMA-1000A」)150部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

143部に加熱溶解したものに、空気を吹き込みながら、攪拌下に2-ヒドロキシエチルアクリレート51部、ヒドロキノン0.1部、ジメチルベンジルアミン3.0部を加え、常法により80℃で12時間反応させた。この反応液にさらにn-ブタノール28部を加え、更に約24時間反応させ、感光性バインダー樹脂の60%溶液(P'-2)を得た。

得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は7500、酸価は156mg KOH/gであった。

#### 〔合成例10〕—(D)成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸20部、メチルメタクリレート80部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.5部、アゾビスジメチルバレロニトリル2部を加え、窒素気流下に加熱し、110℃において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

上記50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、グリシジルメタクリレート15部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80℃で空気を吹き込みながら24時間付加反応を行なった後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート11部を加えて感光性バインダー樹脂の50%溶液(P'-3)を得た。

得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は18000、酸価は62mg KOH/gであった。

#### 〔参考製造例1〕

ケン化度88モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル(日本合成化学工業(株)製、商品名「ゴーセノールGH-17」、重合度1700)200gを水1000gに溶解した。

この水溶液にN-メチロールアクリルアミド40gを溶解し、0.1%メトキシハイドロキノン水溶液2g、8%リン酸3gを添加後、60°Cで20時間反応させた。反応終了後、5%カセイソーダで中和し、さらに水にて溶液の総量を1500gとなるように調製し、ポリビニルアルコールのN-メチロールアクリルアミド付加体の15%水溶液(F-1)を得た。

〔実施例 I-1 ~ I-20〕

実施例 I-1 ~ I-20 について、各成分を表1及び表2に示すような組成に調製したものを攪拌混合した後、ホモミキサーで十分に分散し、更に液温65℃にまで加熱し、空気を吹き込みながら有機溶剤成分を留去して、水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物を調製した。

〔比較例 I-1 ~ I-6〕

比較例 I-1 ~ I-6 について、各成分を表1及び表2に示すような組成に調製したものを比較例 I-1 ~ I-3 については攪拌混合して、また、比較例 I-4 ~ I-6 については三本ロールで充分混練して感光性樹脂組成物を調製した。

〔表1〕

## フォトエッチングレジストインク

[illegible]



## フォトソルダーレジストインク

[illegible]

表1及び2において、

- \* 1) 東亜合成化学工業(株)製のフェノール変性単官能アクリレート
- \* 2) 東亜合成化学工業(株)製のトリメチロールプロパントリアクリレート
- \* 3) チバ・ガイギー(株)製の光重合開始剤
- \* 4) 日本化薬(株)製の光重合開始剤
- \* 5) 油化シェルエポキシ(株)製のエポキシ当量195のエポキシ化合物
- \* 6) 大日本インキ化学工業(株)製、エポキシ当量214のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂
- \* 7) 保土ヶ谷化学工業(株)製の有機染料
- \* 8) モンサント(株)製のレベリング剤

実施例I-1～I-10と比較例I-1～I-3の感光性樹脂組成物については、フォトエッチングレジストインクとしての性能評価結果を表3に示す。評価は、各感光性樹脂組成物を、基材厚1.6mm、銅箔厚35 $\mu$ mのFR-4両面銅張積層板に全面スクリーン印刷し、熱風対流式乾燥機にて80℃の温度で、15分乾燥させて10 $\mu$ m厚の予備乾燥皮膜を形成し、フォトツールアートワークを使用して100mJ/cm<sup>2</sup>で密着露光、1%炭酸ソーダで現像することにより得たレジストパターンで行なった。

〔a. 乾燥性〕

予備乾燥後の塗膜表面のタックを指触で評価した。結果は以下の記号によって示した。

- ◎：タックがない
- ：僅かにタックがある
- △：タックがある
- ×：顕著にタックがある

## 〔b. 露光感度〕

銅ガラスエポキシ基板に塗装した塗膜について、コダック社製ステップタブレット No. 2 (21段) により評価した段数。

## 〔c. 現像性〕

目視で観察し結果は以下の記号によって示した。

◎：硬化皮膜が形成された露光部分が残存すると共に未露光部分が除去され、現像残りが全く無い

○：未露光部分と露光部の境目のラインにわずかにギザが確認された

×：露光部分と未露光部分が共に除去不能であった

## 〔d. 鉛筆硬度〕

三菱ハイユニ（三菱鉛筆（株）製）を用いて、J I S K 5400 に準拠して測定して評価した。

## 〔e. 密着性〕

得られた硬化皮膜を J I S D 0202 に準拠したクロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験によった。

## 〔f. 耐エッチング液性〕

上記のレジストパターンを形成させた銅張積層板を40重量%塩化第2鉄溶液で45℃、240秒エッチングを行い、硬化皮膜の剥がれの有無を観察し、剥がれの無いものを「良好」として評価した。

## 〔g. レジストの剥離性〕

45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけてレジストを剝離除去した場合硬化皮膜が完全に剝離されるのに要する時間(秒単位)を測定して評価した。

実施例I-11~I-20と比較例I-4~6の感光性樹脂組成物については、フォトソルダーレジストインクとしての性能評価結果を表4に示す。評価は、各感光性樹脂組成物を、基材厚1.6mm、銅箔厚35μmのFR-4両面銅張積層板に全面スクリーン印刷し、80℃で30分間予備乾燥して20μm厚の予備乾燥皮膜を形成し、フォトツールアートワークを使用して150mJ/cm<sup>2</sup>で密着露光、1%炭酸ソーダで現像し、さらに150℃で30分間ポストバークすることにより得たレジストパターンで行った。

なお、a. 乾燥性、b. 露光感度、c. 現像性、d. 鉛筆硬度、e. 密着性については、実施例I-1と同様の方法で評価したが、h. はんだ耐熱性については、下記の方法で評価した。

[h. はんだ耐熱性]

水溶性フラックスを塗布した後、260℃の溶融はんだ浴に15秒間浸漬、水洗した。このサイクルを3回おこなった後の〔表面白化〕の程度を観察し、下記の如く評価した。

×：著しく白化した

○：僅かに白化が認められた

◎：異常を生じなかった

その後皮膜の〔密着性〕をJIS D 0202準拠したクロスカットによるセロハン粘着テープ剝離試験により、下記の如く評価した。

- ×：クロスカット試験をするまでもなく、レジストの膨れ又は剥離を生じた
- ：テープ剥離時にクロスカット部分に一部剥離を生じた
- ◎：クロスカット部分の剥離を生じなかった

〔表 3〕

|             | 実 施 例   |         |         |         |         |         |         |         |         |         | 比 較 例   |         |         |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|             | I-1     | I-2     | I-3     | I-4     | I-5     | I-6     | I-7     | I-8     | I-9     | I-10    | I-1     | I-2     | I-3     |
| a. 乾燥性      | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
| b. 露光感度     | 6       | 6       | 6       | 6       | 6       | 6       | 6       | 6       | 6       | 6       | 6       | 6       | 6       |
| c. 現像性      | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ○       | ○       | ○       |
| d. 鉛筆硬度     | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      | 4H      |
| e. 密着性      | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| f. 耐エッチング液性 | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      | 良好      |
| g. レジストの剥離性 | 46      | 48      | 55      | 57      | 40      | 41      | 51      | 53      | 48      | 49      | 62      | 60      | 68      |

〔表 4〕

[illegible]

以上の結果より、本発明の組成物は、水性エマルジョンであるため、臭気や引火性等の問題が軽減されているにもかかわらず、有機溶剤系の希アルカリ現像型のインクと遜色のない、密着性、硬度及び耐熱性等に優れた硬化皮膜を得ることができる。

即ち、本発明の組成物は、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物であり、フォトレジストインク等として、労働安全衛生、環境汚染、火災防止などの問題が生ずることなく、非常に有効に使用できる。

なお、実施例としては記載しないが、本発明の水または希アルカリ水溶液で現像可能な水性エマルジョン型の感光製樹脂組成物は、スクリーン印刷版製造に用いる場合と同様に、厚膜メッキレジスト、厚膜ソルダーレジスト等の厚膜レジスト形成用としても優れたものである。

#### スクリーン印刷版製造用の感光製樹脂組成物 (I I)

##### 〔実施例 I I - I〕

合成例 1 で得た感光性の非水溶性重合体エマルジョン (A - 1) 200 g に、ベンゾイン-イソブチルエーテル 15 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート 75 g と、アロニックス M - 8030 (東亜合成化学工業 (株) 製のポリエステルアクリレート) 75 g を攪拌しながら加えて乳化した。これに、水 90 g とブルー F L B コンク (大日精化 (株) 製の水分散青色顔料) 6 g を混合して、感光液 (サンプル I I - I) を調製した。

この感光液を、225 メッシュのポリエステルメッシュ織物 (黄) に、バケットを用いて塗布し、乾燥 (30 ~ 40 °C の温風乾燥) するという工程を 3 回繰り返して、80  $\mu$ m (スクリーン厚を含む) の感光膜を得た。このスクリーン感光

膜にプリント配線用ポジフィルムを密着させて、3 KWメタルハライドランプ（ウシオ電機（株））で1 mの距離より30秒露光した。その後、マスクフィルムを取り除き、20℃の水に2分間浸漬した後、シャワー洗浄して未露光部分を洗い落とした。このようにして現像した感光版を45℃の温風で15分間乾燥して、プリント配線用の150  $\mu$ m細線を有するスクリーン版を得た。

この版を使用して銅積層版にエッチングレジストインキ（互応化学工業（株）のプラスファインPER-210B）を3,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷物が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2 kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜の剝離除去を試みたが、全く剝離することができなかった。

#### 〔実施例 I I - 2〕

合成例1で得た感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A-1）200 gに、ライトアクリレートHOA-HH（共栄社油脂化学工業（株）製の2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸）60 g、ライトアクリレートPO-A（共栄社油脂化学工業（株）製のフェノキシエチルアクリレート）20 g、アクリエステルTMP（三菱レイヨン（株）製のトリメチロールプロパントリメタクリレート）20 g、光重合開始剤イルガキュア-907（チバ・ガイギー（株）製の2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン）5 g及びカヤキュアDETX（日本化薬（株）製の4-ジエチルチオキサントン）5 gを混合したものと、LMS-100（富士タルク株式会社製のタルク）50 g攪拌しながら加えて乳化した。これに、水80 g、ブルーFLBコンク（大日精化（株）製の水分散青色顔料）6 gを混合して、感光液（サンプル2）を調製した。



この感光液（サンプル I I - 2）を用いて、実施例 I I - 1 と同様にしてスクリーン感光版を作成し、印刷試験を行った。その結果、3,000 枚の印刷を実施しても、いずれも良好な印刷物が得られ画像の破損はなく、実施例 I I - 1 同様、耐久性あるスクリーン印刷版が得られることがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧  $2 \text{ kg/cm}^2$  で吹きつけることにより、硬化皮膜は容易に完全剝離除去することができた。

#### 〔実施例 I I - 3〕

合成例 2 で得た感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A - 2）200 g に、ベンゾイン-イソブチルエーテル 15 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート 75 g とアロニックス M - 8030（東亜合成化学工業（株）製）75 g を混合したものと、LMS - 100（富士タルク株式会社製のタルク）50 g を攪拌しながら加えて乳化した。これに、水 135 g とブルー F L B コンク（大日精化（株）製の水分散青色顔料）6 g を混合して、感光液（サンプル I I - 3）を調製した。

この感光液（サンプル I I - 3）を用いて、実施例 I I - 1 と同様にしてスクリーン感光版を作成し、印刷試験を行った。その結果、3,000 枚の印刷を実施しても、いずれも良好な印刷物が得られ、画像の破損はなく、実施例 I I - 1 同様、耐久性あるスクリーン印刷版が得られることがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧  $2 \text{ kg/cm}^2$  で吹きつけることにより、硬化皮膜の剝離除去を試みたが、全く剝離することができなかった。

#### 〔実施例 I I - 4〕

合成例 2 で得た感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A - 2）200 g に、

ライトアクリレートH O A - H H (共栄社油脂化学工業(株)製の2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸) 50 g、アクリエステルT M P (三菱レイヨン(株)製のトリメチロールプロバントリメタクリレート) 50 g、光重合開始剤イルガキュア-907 (チバ・ガイギー(株)製の2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン) 7 g及びカヤキュアD E T X (日本化薬(株)製の4-ジエチルチオキサントン) 3 gを攪拌しながら加えて乳化した。これに、水30 gと水分散紫色顔料(大日精化(株)製) 6 gを混合して、感光液(サンプルI I - 4)を調製した。

この感光液(サンプルI I - 4)を実施例I I - 1と同様にしてスクリーン感光版を作成し印刷試験を行った。その結果、3,000枚の印刷を実施しても、いずれも良好な印刷物が得られ、画像の破損はなく、実施例I I - 1同様、耐久性あるスリーン印刷版が得られることがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2 kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜は容易に完全剝離除去することができた。

#### [実施例I I - 5]

実施例I I - 1で使用した感光液((サンプルI I - 1)但し、ブルーF B Lコンクは配合しないもの)を、70メッシュのポリエステルメッシュ織物(白)に、厚膜用バケットを用いて塗布し、乾燥(30~40℃の温風乾燥)するという工程を3回繰り返して感光膜を得た。このスクリーン感光膜に直径300 μmの円で構成されるマスクフィルムを密着させて、4 K Wの超高圧水銀灯(オーク製作所(株))で1 mの距離より30秒露光した。その後、マスクフィルムを取り除き、20℃の水に2分間浸漬した後、シャワー洗浄して未露光部分を洗い落とした。このようにして現像した感光版を45℃の温風で15分間乾燥して、スクリーン印刷版を得た。版上に形成された硬化皮膜の膜厚は500 μm(スクリ

ーン厚を含まない)であった。得られたスクリーン印刷版は、精細に再現されたパターンを有し、この版を使用して銅積層版にはんだクリームを1,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷部が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

なお、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜の剝離除去を試みたが、全く剝離することができなかった。

#### 〔実施例II-6〕

実施例II-4で使用した感光液((サンプルII-1)但し、水分散紫色顔料は配合しないもの)を使用した以外は、実施例II-5と同様にして、スクリーン印刷版を得た。版上に形成された硬化皮膜の膜厚は500μm(スクリーン厚を含まない)であった。得られたスクリーン印刷版は、精細に再現されたパターンを有し、この版を使用して銅積層版にはんだクリームを1,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷部が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

なお、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜は完全剝離除去することができた。

#### 〔実施例II-7〕

実施例II-1で使用した感光液((サンプルII-1)但し、ブルーFBLコンクは配合しないもの)を、70メッシュのポリエステルメッシュ織物(白)に、厚膜用バケットを用いて塗布し、乾燥(30~40℃の温風乾燥)するという工程を20回繰り返して感光膜を得た。このスクリーン感光膜に直径500μmの円で構成されるマスクフィルムを密着させて、4KWの超高压水銀灯(オー

ク製作所（株））で1mの距離より120秒露光した。その後、マスクフィルムを取り除き、20℃の水に2分間浸漬した後、シャワー洗浄して未露光部分を洗い落とした。このようにして現像した感光版を45℃の温風で15分間乾燥して、スクリーン印刷版を得た。版上に形成された硬化皮膜の膜厚は2000 $\mu$ m（スクリーン厚を含まない）であった。得られたスクリーン印刷版は、精細に再現されたパターンを有し、この版を使用して銅積層版にはんだクリームを1,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷部が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

なお、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜の剝離除去を試みたが、全く剝離することができなかった。

#### 〔実施例II-8〕

実施例II-1で使用した感光液（（サンプルII-1）但し、水分散紫色顔料は配合しないもの）を使用した以外は、実施例II-7と同様にして、スクリーン印刷版を得た。版上に形成された硬化皮膜の膜厚は2000 $\mu$ m（スクリーン厚を含まない）であった。得られたスクリーン印刷版は、精細に再現されたパターンを有し、この版を使用して銅積層版にはんだクリームを1,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷部が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

なお、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜は完全剝離除去することができた。

#### 〔実施例II-9〕

実施例 I I - 1 における配合組成に、更にポリ酢酸ビニルエマルジョン H A - 1 0 ( クラリアントポリマー社製 ) を 5 0 g を加えて混合した他は、実施例 I I - 1 と同様にして、感光液 ( サンプル I I - 9 ) を調製し、同様の操作によりプリント配線用の 1 5 0  $\mu$  m 細線を有するスクリーン印刷版を得た。

この版を使用して銅積層版にエッチングレジストインキ ( 互応化学工業 ( 株 ) のプラスファイン P E R - 2 1 0 B ) を 3 , 0 0 0 枚印刷したが、いずれも良好な印刷物が得られ、画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、4 5  $^{\circ}$  C 、 3 % 水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧 2 k g / c m <sup>2</sup> で吹きつけることにより、硬化皮膜の剝離除去を試みたが、全く剝離することができなかった。

#### 〔実施例 I I - 1 0 〕

実施例 I I - 1 における配合組成に、更に参考製造例 1 で得たポリビニルアルコールの N - メチロールアクリルアミド付加体の 1 5 % 水溶液 ( F - 1 ) を 5 0 g を加えて混合した他は、実施例 I I - 1 と同様にして、感光液 ( サンプル I I - 1 0 ) を調製し、同様の操作によりプリント配線用の 1 5 0  $\mu$  m 細線を有するスクリーン版を得た。

この版を使用して銅積層版にエッチングレジストインキ ( 互応化学工業 ( 株 ) のプラスファイン P E R - 2 1 0 B ) を 3 , 0 0 0 枚印刷したが、いずれも良好な印刷物が得られ、画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、4 5  $^{\circ}$  C 、 3 % 水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧 2 k g / c m <sup>2</sup> で吹きつけることにより、硬化皮膜の剝離除去を試みたが、全く剝離することができなかった。

## 〔比較例 I I - 1〕

合成例 1 で得た (A-1) 200 g に、ベンゾイン-イソブチルエーテル 15 g を攪拌しながら加えて乳化した。これに、ブルー F L B コンク (大日精化 (株) 性の水分散青色顔料) 6 g を混合して、感光液を調製した。この感光液を用いて、実施例 I I - 1 と同様にしてスクリーン感光版を作成したところ、得られたスクリーン印刷版は解像性に劣り、本来直線である画像が紗の目に沿ってジグザグ状態になった。また、このスクリーン印刷版を用いて 1,000 枚の印刷を行ったところ硬化皮膜が一部剥がれた。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧 2 kg/cm<sup>2</sup> で吹きつけることにより、硬化皮膜の剥離除去を試みたが、全く剥離することができなかった。

## 〔比較例 I I - 2〕

攪拌機を備えたガラス製容器に、P V A - 2 1 7 (重合度 1700、ケン化度 88 モル%の (株) クラレ製ポリビニルアルコール) 45 g、イオン交換水 255 g を仕込み、加熱溶解した後、ベンゾイン-イソブチルエーテル 7.5 g を溶解したペンタエリスリトールトリアクリレート 150 g を攪拌しながら加えて乳化させ、さらにポリ酢酸ビニルエマルジョン H A - 1 0 (クラリアントポリマー社製) を 300 g を混合し、続いて、p-ジアゾジフェニルアミンと p-ホルムアルデヒドとの縮合物の硫酸塩 (ジアゾ樹脂) 3 g を混合して感光液を調製した。

次に、感光液として、この感光液を用い、塗布乾燥工程を 5 回に、露光時間を 10 分に変更した以外は、実施例 I I - 5 と同様にして、スクリーン印刷版を得た。版上に形成された硬化皮膜の膜圧は 500 μm (スクリーン圧を含まない) であった。得られたスクリーン印刷版を使用して銅積層版にはんだクリームを印刷したが、500 枚印刷したところで、硬化皮膜が一部剥がれ、再現性のよい印

刷物が得られなくなった。

なお、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜の剝離除去を試みたが、全く剝離することができなかった。

〔比較例ⅠⅠ-3〕

感光液を比較例ⅠⅠ-2で使用したものに、塗布乾燥工程を30回に、露光時間を30分に変更した以外は、実施例ⅠⅠ-7と同様にして、硬化皮膜の膜厚2000μmのスクリーン印刷版の製造を試みたが、現像時に、硬化皮膜がスクリーンメッシュから剝がれ落ち、画像を形成することができなかった。

以上の結果より、本発明によって得られた水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物は、高感度であり、また、特に優れた耐水性、耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成できるので、特に耐久性に優れたスクリーン印刷版を形成することができる。また、〔実施例ⅠⅠ-5～ⅠⅠ-8〕で明らかなように、本発明によって得られた水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物によれば、現像性、解像性、耐久性に優れており、また、従来のスクリーン印刷版製造用の感光性組成物に比較して、露光感度が極めて高いので、優れた物性を有する厚膜スクリーン印刷版を容易に製造することができる。

なお、(B)成分の少なくとも一部に、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物(b)を使用した場合には、硬化皮膜が希アルカリ水溶液等で、溶解除去可能となるので、本発明の感光性樹脂組成物を各種レジストインクとして、また、ドライフィルムレジスト製造用の感光性樹脂組成物等として広範に使用可能となる。

### 請求の範囲

1. (A) i) 非水溶性重合体を主成分とし、水酸基を有する重合体を含む水性重合体エマルジョンに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応させて得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョン、  
(B) 光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物、および  
(C) 光重合開始剤を含むことを特徴とする水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物。
2. 上記(A) i) の水性重合体エマルジョンが、水酸基を有する重合体からなる保護コロイドと非水溶性重合体を含むことを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
3. さらに、(E) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項1項に記載の感光性樹脂組成物。
4. 上記(B) 成分として、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物(b)を含むことを特徴とする請求項1項に記載の感光性樹脂組成物。
5. さらに、(D) カルボキシル基を有するバインダー樹脂を含むことを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
6. 前記(D) 成分としてのカルボキシル基を有するバインダー樹脂は光重合性の不飽和基を有することを特徴とする請求項5に記載の感光性樹脂組成物。



7. スクリーン印刷版を製造するために使用される請求項1～6の何れか1項に記載された感光性樹脂組成物。
8. プリント配線板製造用フォトレジストインクとして使用される請求項1～6の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。
9. フォトエッチングレジストインク、メッキレジストインクまたはソルダーレジストインクとして使用される請求項8に記載の感光性樹脂組成物。
10. スクリーン印刷版の製造方法であって、  
    (I) 請求項1～6の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物を用意する工程  
    (I I) 前記感光性樹脂組成物から成る塗膜をスクリーン上に形成する工程  
    (I I I) 前記塗膜を選択露光して前記スクリーン上に硬化皮膜を形成する工程、および  
    (V I) 前記塗膜の未露光部分を洗浄除去する工程からなるスクリーン印刷版の製造方法。
11. スクリーン印刷版の製造方法であって、  
    (I) 請求項1～6の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物を用意する工程  
    (I I) 前記感光性樹脂組成物から成る塗膜を剝離性フィルム上に形成する工程、  
    (I I I) 前記塗膜を選択露光して硬化皮膜を形成する工程、  
    (V I) 前記塗膜の未露光部分を洗浄除去する工程、および

(V) 得られた前記硬化皮膜をスクリーン上に転写する工程からなるスクリーン印刷版の製造方法。

12. 請求項1～6の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物を用いて製造されたスクリーン印刷版。

13 厚膜スクリーン印刷版であることを特徴とする請求項12に記載のスクリーン印刷版。

14. 請求項1～6の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物を用いたプリント配線版の製造方法。

15. (I) 表面に金属層が形成された基板を用意する工程、

(II) 前記感光性樹脂組成物を前記基板の表面に塗布して乾燥する工程、

(III) 前記基板に塗布された前記感光性樹脂組成物の所定部分を選択露光して硬化皮膜を形成する工程、

(IV) 前記感光性樹脂組成物の未露光部分を洗浄除去する工程、

(V) 前記基板をエッチング液に浸して前記金属層の一部をエッチング処理する工程、および

(VI) 前記硬化皮膜を除去する工程を含むことを特徴とする請求項14に記載のプリント配線基板の製造方法。

16. (I) 表面に予め導体回路が形成された基板を用意する工程、

(II) 前記感光性樹脂組成物を前記基板の表面に塗布して乾燥する工程、

( I I I ) 前記基板に塗布された前記感光性樹脂組成物の所定部分を選択露光して硬化して硬化皮膜を形成する工程、および

( I V ) 前記感光性樹脂組成物の未露光部分を洗浄除去する工程を含むことを特徴とする請求項 1 4 に記載のプリント配線基板の製造方法。

1 7 . さらに、前記硬化皮膜は加熱して永久保護膜を得る工程を含むことを特徴とする請求項 1 6 に記載のプリント配線基板の製造方法。

1 8 . 請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を用いて、その表面に硬化皮膜が形成されてなるプリント配線基板。

1 9 . 前記硬化皮膜が永久保護膜であることを特徴とする請求項 1 8 に記載のプリント配線基板。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03698

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/06, G03F7/032, G03F7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, G03F7/032,  
G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | EP, 226079, A (BASF AG),<br>24 June, 1987 (24.06.87),<br>Claims<br>& JP, 62-146902, A<br>Claims<br>& DE, 3542368, A          | 1-19                  |
| PA        | JP, 11-327136, A (Goo Chem. Ind. Co., Ltd.),<br>26 November, 1999 (26.11.99),<br>Claims (Family: none)                       | 1-19                  |
| A         | JP, 10-293394, A (BASF Drucksysteme GmbH),<br>04 November, 1998 (04.11.98),<br>Claims<br>& EP, 849635, A1 & DE, 19653603, A1 | 1-19                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
12 September, 2000 (12.09.00)Date of mailing of the international search report  
26 September, 2000 (26.09.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



11

12

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03698

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/06, G03F7/032, G03F7/027

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, G03F7/032,  
G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | EP, 226079, A (BASF AG) 24. 6月. 1987<br>(24. 06. 87),<br>特許請求の範囲<br>& JP, 62-146902, A, 特許請求の範囲<br>& DE, 3542368, A | 1-19             |
| PA              | JP, 11-327136, A (互応化学工業株式会社) 26. 1<br>1月. 1999 (26. 11. 99),<br>特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)                               | 1-19             |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 09. 00

国際調査報告の発送日

26.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

印

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP, 10-293394, A (ビーエーエスエフ ドルクズステアメ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング) 4. 11月. 1998 (04. 11. 98),<br>特許請求の範囲<br>& EP, 849635, A1<br>& DE, 19653603, A1 | 1-19             |